

PCT/JP03/11045

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

29.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 5 2 8 8 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 5 2 8 8 3]

出 願 人 旭有機材工業株式会社
Applicant(s):

REC'D 17 OCT 2003

WIPO

PCT

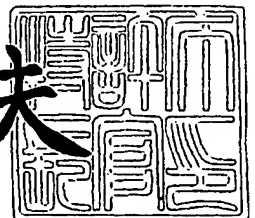
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 0 5 4 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 14-A-6

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 8/00

【発明の名称】 オルソクレゾールノボラック樹脂およびその製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 稲富 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 横山 源二

【特許出願人】

【識別番号】 000117102

【氏名又は名称】 旭有機材工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807698

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オルソクレゾールノボラック樹脂およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゲル濾過クロマトグラフにより測定した低分子量成分の含有量が 15% 以下、3 および 4 核体成分の合計含有量が 50% 以上であり、かつポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量との比 (M_w/M_n) が 1.10 ~ 1.40 であることを特徴とするオルソクレゾールノボラック樹脂。

【請求項 2】 オルソクレゾールとホルムアルデヒド類とをオルソクレゾール 100 質量部に対し 25 質量部以上のリン酸類の存在下に不均一系反応させるに際し、あらかじめ系内の水分量を 10 質量% 以下に調整して反応を行なうことを特徴とするオルソクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項 3】 さらに反応補助溶媒として、非反応性かつ水可溶性で沸点 80 度以上の含酸素有機溶媒を用いることを特徴とする請求項 2 に記載のオルソクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項 4】 反応補助溶媒が、多価アルコール、多価アルコールエーテル、多価アルコールエステル、1, 4-ジオキサンおよびジメチルスルホキシドの群から選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒であることを特徴とする請求項 3 に記載のオルソクレゾールノボラック樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低分子量成分が少なく、かつ 3 ~ 4 核体成分が主成分となる極めて狭い分子量分布を有し、しかも熔融粘度が低いオルソクレゾール樹脂およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路基板やプリント配線板に搭載する半導体パッケージは、ハンダ付け接続時の急激な温度変化を受けてクラックを生じ易いことから、従来よりパッケー

ジ材料中のシリカ系フィラー量を増やして線膨張率を低下させる方法が検討されてきた。当然、従来のエポキシ樹脂は、配合量が少なくなるため、必然的に熔融粘度が低く、しかも低分子量成分に起因した架橋障害（硬化時の架橋密度の低下）が生じにくいタイプへの転換を余儀なくされてきた。これに伴いエポキシ樹脂の代表的なベースレジンとして用いられてきたオルソクレゾールノボラック樹脂にもエポキシ化した際に同様の課題の克服が課せられている。

【0003】

しかしながら、オルソクレゾールノボラック樹脂は、低熔融粘度化の観点からオルソクレゾールに対し、ホルムアルデヒドの配合量を少なくして製造すれば、エポキシ化後に3次元架橋性（網目構造の形成）を有しない低分子量成分（1核体および2核体）の生成量が多くなるため、硬化時に架橋障害（架橋密度の低下）を招く虞がある。そのため、これらの低分子量成分を高減圧下に高温濃縮や薄膜蒸留で除去すれば樹脂の収率が低くなるという問題がある。逆にホルムアルデヒドの配合量を多くして製造すれば、低分子量成分はある程度低減できるが、高分子量成分の生成にともない分子量分布が広くなり熔融粘度が高くなるという問題がある。

【0004】

ところで、特開平4-220422号公報には、上述したようなニーズ対応のエポキシ樹脂のベースレジンとして、アルカリ触媒の存在下、オルソクレゾール1モルと約2モルのホルムアルデヒドとを反応させてオルソクレゾールのジメチロール化合物を合成し、次いで得られたオルソクレゾールのジメチロール化合物1モルと約3～10モルのオルソクレゾールとを酸性触媒の存在下に反応させることにより、3核体ノボラック化合物を30%以上含み、2核体ノボラック化合物を5～15%含有するオルソクレゾールノボラック樹脂の製造方法が記載されている。しかしながら、この方法によれば、低分子量成分や高分子成分の生成は制御できるが、製造が複雑であり、また樹脂の出来高が低いという問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の事情に鑑み、低分子量成分を低減し、かつ高分子量成

分の生成を抑制した狭い分子量分布を有し、しかも熔融粘度が低いオルソクレゾールノボラック樹脂を提供することにある。また、他の目的は、このような特質を有するオルソクレゾールノボラック樹脂を高収率で容易に製造できる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を行なった結果、特定量のリン酸類の存在下、好ましくはさらに反応補助溶媒の共存下、オルソクレゾールとホルムアルデヒドとの相分離反応、即ち不均一系反応を始めるに際し、あらかじめ系内の水分量を特定量以下に調整しておくことにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、ゲル濾過クロマトグラフにより測定した低分子量成分の含有量が15%以下、3および4核体成分の合計含有量が50%以上であり、かつポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量との比 (M_w/M_n) が1.10～1.40であることを特徴とするオルソクレゾールノボラック樹脂である。

【0008】

また、他の本発明は、オルソクレゾールとホルムアルデヒド類とをオルソクレゾール100質量部に対し25質量部以上のリン酸類の存在下で不均一系反応させるに際し、あらかじめ系内の水分量を10質量%以下に調整して反応を行なうことを特徴とするオルソクレゾールノボラック樹脂の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明において、低分子量成分とは1核体成分及び2核体成分を意味し、高分子量成分とは5核体以上の成分を意味する。

【0010】

本発明に係るオルソクレゾールノボラック樹脂（以下、OCN樹脂という）は、ゲル濾過クロマトグラフ（以下、GPCという）の測定による低分子量成分の

含有量は、硬化時の架橋障害の観点から 15% 以下、好ましくは 10% 以下、より好ましくは 5% 以下に調整し、かつ低熔融粘度化の観点から 5 核体以上の高分子量成分の生成を制御して 3 および 4 核体成分の合計含有量を 50% 以上に調整した極めて狭い分子量分布の幅、すなわちポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n)、いわゆる分散度が 1.10 ~ 1.40、好ましくは 1.10 ~ 1.30 の範囲にある分子量分布を有する非硬化性樹脂である。分散度は樹脂が本来有する多分子性の観点から単分散に近づく 1.10 未満にすることは困難であり、逆に 1.40 を超えると樹脂の熔融粘度が高くなり、好ましくない。かかる条件を満たす場合、一般に数平均分子量は 400 ~ 1000、好ましくは 400 ~ 800 の範囲にある。数平均分子量が 400 未満では低分子量成分が多いため除去が必要であり、逆に 1000 を超えると熔融粘度が著しく高くなる傾向がある。

【0011】

次に、上述した OCN 樹脂の製造方法について説明する。製造用原料として用いられるオルソクレゾール (oC) とホルムアルデヒド類 (F) との配合比 (F/oC) は、モル基準で、好ましくは 0.65 ~ 0.90 であり、より好ましくは 0.70 ~ 0.85 である。配合比が 0.65 未満では、生成した低分子量成分を 15% 以下に低減するために多大なエネルギーを要する傾向にあり、また収率の低下をとまなうためコストアップは免れにくい傾向にある。逆に 0.90 を超えると、高分子量成分の生成が顕著となり、分子量分布の拡大とともに熔融粘度の増大を招く傾向にある。なお、ここでいうホルムアルデヒド類とは、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド供給化合物を意味するものであり、具体的には、例えばホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどが挙げられる。

【0012】

リン酸類は、系内に相分離状態を形成し、かつ酸触媒として機能するものであるが、このような重要な役割を果たすリン酸類の具体例としては、例えばオルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸等のポリリン酸、無水リン酸およびこれらの混合物などが挙げられる。中でも、低コストで入手しやすい

オルトリン酸水溶液、例えば 89 質量% リン酸水溶液が一般的に使用される。

【0013】

このようなリン酸類が、上記の役割を効果的に果すには、オルソクレゾール 100 質量部に対して 25 質量部以上の配合が必要であり、特に相分離効果（低分子量成分の低減および分子量分布の制御）を勘案すると、好ましくは 40～100 質量部であり、より好ましくは 50～100 質量部である。配合量が 25 質量部未満では、低分子量成分の低減より高分子量成分の生成が促進されるため、分子量分布が広くなり溶融粘度も高くなり、好ましくない。なお、リン酸類は反応初期の発熱に注意しつつ配合量に応じて一括投入してもよく、また分割投入してもよい。

【0014】

本発明方法においては、相分離反応促進の観点から、さらに非反応性かつ水可溶性で沸点 80℃以上の含酸素有機溶媒を反応補助溶媒として使用することが好ましい。該反応補助溶媒の配合量としては、オルソクレゾール 100 質量部に対して 5～200 質量部の範囲が適当であるが、好ましくは 10～200 質量部であり、より好ましくは 25～100 質量部である。配合量が 5 質量部未満では反応促進効果が見られない傾向にあり、逆に 200 質量部を超えると容積効率面で生産性の低下は免れにくい傾向にある。

【0015】

このような反応補助溶媒は、液状であることが望ましいが、反応温度で液化するものであれば固体であってもよい。反応補助溶媒の好適な例としては、下記に詳記する多価アルコール、多価アルコールエーテルおよび多価アルコールエステルのほか 1, 4-ジオキサン、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。中でも、特に 1, 4-ブタンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1, 4-ジオキサンおよびジメチルスルホキシドなどが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0016】

前記多価アルコールとしては、例えばプロパンジオール、ブタンジオール（特

に1, 4-ブタンジオール)、ペンタンジオール、ヘキサジオール等のジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール、グリセリンなどが挙げられる。また、多価アルコールエーテルとしては、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテルが挙げられる。また、多価アルコールエステルとしては、例えばエチレングリコールアセテート等のグリコールエステルが挙げられる。

【0017】

オルソクレゾールとホルムアルデヒド類との反応に際し、本発明方法では相分離効果（特に5核体以上の高分子量成分の生成抑制）の観点から、反応を始める前にあらかじめ系内の水分量を10質量%以下、好ましくは5質量%以下に調整しておく必要がある。また反応温度は、反応効率および相分離効果の観点から、一般的には70℃以上の温度で行なわれるが、好ましくは80℃以上、特に還流温度での反応が好適である。また、反応時間は、例えば反応温度、原料配合比、リン酸類配合量等により左右される低分子量成分の低減、高分子量成分の生成などを考慮しつつ決定されるが、一般的には1～30時間程度である。さらに、これら反応物の相分離反応には、攪拌混合による両相の微細化が反応温度と同様に反応効率を高める上で重要であり、低分子量成分の樹脂への転化が促進される。

【0018】

なお、反応終了後は、先ず非水溶性有機溶媒（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）を加えてオルソクレゾールとホルムアルデヒド類との縮合物を溶解した後、静置して2層に分離させる。次に、分液して得られた下層からリン酸類と反応補助溶媒を回収し、上層は湯や水で洗浄してリン酸類を除去した後、減圧蒸留により非水溶性有機溶媒を回収してOCN樹脂を得る。

【0019】

【作用】

本発明によって、従来製法より低分子量成分が少なく、狭い分子量分布を有する OCN 樹脂が高収率で得られる理由は、必ずしも明確ではないが次のように推察される。相 A（主にオルソクレゾール）と相 B（主にリン酸類、ホルムアルデヒド類及び反応補助溶媒）との相分離反応において、相 A から相 B に移動した低分子量成分は、多量のリン酸類の触媒作用のもとホルムアルデヒドと速やかに反応すると共に、相 B 中に溶解できない程度に成長した縮合物は、ホルムアルデヒド類やリン酸類が少ない相 A に移動する。このため、低分子量成分は低減し、高分子量成分の生成は抑制される。その結果、低分子量成分が少なく、分子量分布が狭い OCN 樹脂を高収率で得ることができる。

【0020】

【実施例】

次に本発明を実施例、比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例等に記載の「%」はすべて「質量%」を意味する。

【0021】

また、得られた縮合物、OCN 樹脂およびエポキシ樹脂の特性は次の試験法で測定した。

【0022】

(I) 分散度 (M_w/M_n)

分散度 (M_w/M_n) は、分子量分布の幅を表す指標であり、東ソー株式会社製 GPC（ゲル濾過クロマトグラフ SC-8020、カラム (TSK gel) : G1000H_{XL} + G2000H_{XL}、検出器 UV-8011 (λ : 254 nm)、キャリアー: テトラヒドロフラン 1 ml/min、カラム温度: 38℃) の測定により、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) を求めて分散度 (M_w/M_n) を算出し、数値が小さく 1.00 に近いことは分子量分布が狭い樹脂であると評価した。

【0023】

(II) 分子量分布を構成する各成分含有量 (%)

GPC測定により得られた分子量分布チャートにおいて、分子量分布の総面積に対する低分子量成分（1核体と2核体）、主成分（3核体と4核体）および高分子量成分（5核体以上）の面積を百分率で表示する面積法により算出し、各核体成分の含有量とした。なお、表1、2に記載のN. D. はGPC測定でピークが検出できないことを意味する。

【0024】

(III) 軟化点 (°C)

JIS-K-6910（環球法）に準拠した株式会社メイテック製環球式自動軟化点測定装置ASP-MGK2を使用して測定した。

【0025】

(IV) 熔融粘度 (Pa · s / 150°C)

東亜工業株式会社製コーンプレート熔融粘度計 (CONE PLATE VISCOMETER MODEL CV-1) により測定した。

【0026】

(V) エポキシ当量 (g / eq)

JIS-K-7236（指示薬滴定法 / 0.1N過塩素酸酢酸溶液で滴定）により測定した。

【0027】

<実施例1>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器にオルソクレゾール (oC) 216 g、89%リン酸水溶液130 g (53.6% / oC)、反応補助溶媒としてジエチレングリコール108 g (50% / oC) を仕込み、攪拌混合しながら徐々に70°Cまで昇温した後、ホルムアルデヒド類 (F) として92%パラホルムアルデヒド49 g (F / oC = 0.75) を3分割投入した。次いで還流温度まで昇温後同温度で11時間反応を行なった。冷却後、反応系から少量の分析用縮合物を採取した。

【0028】

次いで、攪拌混合下にメチルイソブチルケトン (MIBK) を加えて縮合物を溶解した。得られた内容物は分液フラスコに移した後、静置して2層、すなわち

上層 (MIBK 溶液) と下層 (リン酸、反応補助溶媒および水) に分離させた。次いで、分液して得られた MIBK 溶液は、洗浄水が中性を示すまで水洗した後、再び反応容器に戻し、減圧蒸留により MIBK を留去して OCN 樹脂 233 g (収率 108% / °C) を得た。

【0029】

次に、得られた縮合物および OCN 樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表 1 に示す。また、OCN 樹脂の GPC チャートを図 1 に示す。

【0030】

<実施例 2 ~ 5>

実施例 1 において、反応補助溶媒として用いたジエチレングリコールを表 1 に記載の各反応補助溶媒 (エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル (メチルセロソルブ)、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジオキサン) に変更した以外は、実施例 1 に記載の要領に準じて合成して縮合物と OCN 樹脂を得た。なお、反応時間は実施例 2 は 15 時間、実施例 3 および 4 は 5 時間、実施例 5 は 10 時間とした。また OCN 樹脂の収率は、オルソクレゾール (°C) の仕込み量に対し、実施例 2 (107%)、実施例 3 (105%)、実施例 4 (105%) および実施例 5 (108%) であった。得られた縮合物および OCN 樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0031】

<実施例 6>

実施例 1 において、92%パラホルムアルデヒドを 49 g から 52 g (F / °C = 0.80) に変更し、かつ反応補助溶媒 (ジエチレングリコール) は使用しなかった以外は、実施例 1 に記載の要領に準じて合成して縮合物と OCN 樹脂 (収率 106% / °C) を得た。なお、系内の水分量は 3.6%、反応時間は 40 時間とした。得られた縮合物および OCN 樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0032】

<比較例 1>

実施例 1 において、92%パラホルムアルデヒド 49 g を 37%ホルマリン 130 g ($F/oC = 0.80$) とし、また反応補助溶媒のジエチレングリコールをエチレングリコールに変更した以外は、実施例 1 に記載の要領に準じて合成して縮合物と OCN 樹脂 (収率 108%/oC) を得た。なお、系内の水分量は 16.4%、反応時間は 20 時間であった。得られた縮合物および OCN 樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表 1 に示す。また、OCN 樹脂の GPC チャートを図 2 に示す。

【0033】

<比較例 2 (従来例)>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器にオルソクレゾール 216 g、47%ホルマリン 102 g ($F/oC = 0.80$)、蔞酸 1.08 g (0.5%/oC) を仕込み、攪拌混合下に徐々に還流温度まで昇温後、同温度で 10.5 時間反応を行なった後反応系から少量の分析用縮合物を採取した。次いで減圧蒸留を行なって OCN 樹脂 228 g (収率 106%/oC) を得た。なお、系内の水分量は 17.0%であった。得られた縮合物および OCN 樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0034】

<比較例 3 (従来例)>

比較例 2 において、47%ホルマリンの配合量を 115 g ($F/oC = 0.90$) に変更した以外は、比較例 2 に記載の要領に準じて縮合物と OCN 樹脂 (収率 105%/oC) を得た。なお、系内の水分量は 18.3%、反応時間は 15 時間であった。得られた縮合物および OCN 樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表 1 に示す。また、OCN 樹脂の GPC チャートを図 3 に示す。

【0035】

<比較例 4>

実施例 1 において、92%パラホルムアルデヒドを 49 g から 52 g ($F/oC = 0.80$) に変更し、89%リン酸水溶液 130 g から 11 g (4.5%/oC) に変更し、かつ反応補助溶媒 (ジエチレングリコール) は使用しなかった

以外は、実施例 1 に記載の要領に準じて合成して縮合物と OCN 樹脂（収率 107% / o C）を得た。なお、系内の水分量は 1.2%、反応時間は 24 時間とした。得られた縮合物および OCN 樹脂については、前記試験法に基づき各特性を測定した。結果を表 1 に示す。

【0036】

【表1】

| | 実施例1 | | 実施例2 | | 実施例3 | | 実施例4 | | 実施例5 | | 実施例6 | | 比較例1 | | 比較例2 | | 比較例3 | | 比較例4 | |
|---------|---------------------|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | 216 | 49 | 216 | 49 | 216 | 49 | 216 | 49 | 216 | 49 | 216 | 52 | 216 | 0 | 218 | 0 | 216 | 0 | 216 | 52 |
| 配合条件 | 原料 92%パラホルム. (F) | (g) | 49 | 0 | 49 | 0 | 49 | 0 | 49 | 0 | 52 | 0 | 0 | 0 | 102 | 115 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 47%ホルマリン (F) | (g) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 130 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 37%ホルマリン (F) | (g) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 配合比(モル基準 F/○C) | (g) | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 | 0.80 |
| | 触媒 89%リン酸水溶液 | (g) | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 130 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.08 | 1.08 |
| 縮合物の特性 | 配合量(純分、%/○C) | (g) | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 4.5 |
| | 反応補助溶媒および配合量 (%/○C) | (g) | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 53.6 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 4.5 |
| | 系内の水分量 (%) | (g) | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 17.0 | 17.0 | 18.3 | 18.3 | 18.3 | 1.2 |
| | 反応時間 (時間) | (g) | 11 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 10.5 | 10.5 | 15 | 15 | 15 | 2.4 |
| | 低分子量成分 (%) | (g) | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 7.2 | 7.2 | 5.4 | 5.4 | 5.4 | N.D. |
| OC樹脂の特性 | 分散度 (Mw/Mn) | (g) | 7.4 | 6.4 | 7.2 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 8.5 | 8.5 | 6.6 | 6.6 | 22.1 | 21.8 | 21.8 | 21.8 | 21.8 | 17.1 |
| | 1核体 | (g) | 1.15 | 1.16 | 1.18 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.15 | 1.29 | 1.29 | 1.23 | 1.23 | 1.82 | 1.71 | 1.71 | 1.71 | 1.71 | 1.41 |
| | 2核体 | (g) | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 1.3 | 1.3 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| | 3核体 | (g) | 26.4 | 27.1 | 24.0 | 27.0 | 27.0 | 27.0 | 27.0 | 27.0 | 28.7 | 28.7 | 18.0 | 18.0 | 15.9 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 12.1 | 15.0 |
| | 4核体 (合計) | (g) | 27.4 (53.8) | 27.3 (54.4) | 26.0 (50.0) | 26.9 (53.9) | 26.9 (53.9) | 26.9 (53.9) | 26.9 (53.9) | 26.9 (53.9) | 22.5 (51.2) | 22.5 (51.2) | 20.0 (38.0) | 20.0 (38.0) | 14.9 (30.8) | 11.8 (23.9) | 11.8 (23.9) | 11.8 (23.9) | 11.8 (23.9) | 13.8 (28.8) |
| OC樹脂の特性 | 数平均分子量(Mn) | (g) | 39.6 | 38.1 | 42.6 | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 39.6 | 39.8 | 39.8 | 58.7 | 58.7 | 50.3 | 76.5 | 76.5 | 76.5 | 76.5 | 53.5 |
| | 重量平均分子量(Mw) | (g) | 695 | 621 | 551 | 539 | 539 | 539 | 539 | 539 | 684 | 684 | 829 | 829 | 589 | 614 | 614 | 614 | 614 | 691 |
| | 分散度 (Mw/Mn) | (g) | 814 | 735 | 657 | 641 | 641 | 641 | 641 | 641 | 870 | 870 | 996 | 996 | 878 | 886 | 886 | 886 | 886 | 1008 |
| | 溶解粘度 (Pa·s /150°C) | (g) | 1.17 | 1.18 | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.27 | 1.27 | 1.20 | 1.20 | 1.49 | 1.44 | 1.44 | 1.44 | 1.44 | 1.46 |
| | 軟化点 (°C) | (g) | 0.156 | 0.123 | 0.130 | 0.150 | 0.150 | 0.150 | 0.150 | 0.150 | 0.170 | 0.170 | 0.261 | 0.261 | 0.125 | 0.649 | 0.649 | 0.649 | 0.649 | 0.224 |
| OC樹脂の特性 | 収率 (%) | (g) | 82 | 73 | 81 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 93 | 93 | 78 | 97 | 97 | 97 | 97 | 86 |
| | 収率 (%) | (g) | 108 | 107 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 105 | 106 | 106 | 108 | 108 | 106 | 105 | 105 | 105 | 105 | 107 |

【0037】

表1を参照すると、本発明に係るOCN樹脂（実施例1～6）は、比較例2、3に比べて低分子量成分が少なく、5核体以上の高分子量成分が少ない、3および4核体成分を主成分とした極めて狭い分子量分布を有する樹脂であり、しかも溶融粘度が極めて低いものであることが確認された。

【0038】

次に、本発明方法によれば、次の特徴を提供できることが確認された。①反応開始に際し系内の水分量を調整することにより、5核体以上の高分子量成分の生成を抑制することができること（実施例と比較例1）。②反応補助溶媒の使用により反応時間を大幅に短縮できること（実施例1～5と実施例6）。③原料配合比が低い条件でも低分子量成分の低減が可能であること（実施例1～5）。④低分子量成分が少ないにもかかわらず、樹脂の収率は従来例に比べて同等以上であること（実施例と比較例2、3）。⑤軟化点の低下が可能であること（実施例と比較例1）。

【0039】

<応用例1>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器に、実施例1での配合比を0.75から0.80に変更した以外は実施例1に記載の要領に準じて合成したOCN樹脂50g（水酸基当量：117g/eq、0.43当量）、エピクロルヒドリン296g（3.2当量）、ノルマルブタノール100gを仕込み、攪拌混合して均一溶液とした。次いで48%水酸化ナトリウム水溶液39g（0.47当量）を30分間で滴下した。滴下終了後、さらに70℃で30分間反応させて40℃以下に冷却した後、静置して水層（上層）とノルマルブタノール溶液層（下層）に分離させた。次いで分液して得られたノルマルブタノール溶液は、分液フラスコに移して洗浄水が中性になるまで水で洗浄した後、再び反応容器に戻し、減圧蒸留によりノルマルブタノールやエピクロルヒドリンを留去してエポキシ樹脂を得た。得られたエポキシ樹脂は、前記試験法に基づき、各特性を測定した。結果を表2に示す。

【0040】

<応用例2>

応用例 1 で用いた OCN 樹脂 50 g を、比較例 2 で合成した OCN 樹脂 50 g に変更した以外は、応用例 1 に記載の要領に準じてエポキシ樹脂を合成した。得られたエポキシ樹脂は、前記試験法に基づき、各特性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0041】

【表 2】

| | | 応用例 1 | 応用例 2 |
|-----------------------------|----------------------|------------------|----------|
| OCN 樹脂の 合成条件および分子 量分布 | 原料配合モル比 (F/oC) | 0.80 | 0.80 |
| | 反応補助溶媒種および配合量 (%/oC) | ジエチレングリコール (50) | なし |
| | 触媒種および配合量 (純分、%/oC) | 89%リン酸水溶液 (53.6) | 蔞酸 (0.5) |
| | 分子 量 分 布 (%) | 1核体 | 1.3 |
| | | 2核体 | 17.6 |
| | | 3核体 | 15.9 |
| | | 4核体 | 14.9 |
| | | (合計) | (30.8) |
| | | 5核体以上 | 50.3 |
| | 数平均分子量 (Mn) | 681 | 589 |
| | 重量平均分子量 (Mw) | 826 | 878 |
| | 分散度 (Mw/Mn) | 1.21 | 1.49 |
| エポキシ樹脂の諸特性 | 低分子量成分 (%) | 10.7 | 18.0 |
| | 熔融粘度 (Pa·s/150°C) | 0.054 | 0.096 |
| | エポキシ当量 (g/eq) | 207 | 212 |
| | 軟化点 (°C) | 49 | 51 |

【0042】

表 2 を参照すると、応用例 1 で得られたエポキシ樹脂は、応用例 2 で得られたエポキシ樹脂と比べて熔融粘度が低く、しかも低分子量成分の含有量は少ないことから、ベースレジン特性とエポキシ樹脂特性との間に相関性があることが確認された。

【0043】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明に係るオルソクレゾールノボラック樹脂は、従来例に比べて低分子量成分が少なく、5核体以上の高分子量成分が少ない、3および4核体を主成分とした極めて狭い分子量分布を有する樹脂であり、しかも熔融

粘度が極めて低いなどの特長を有するので、特に半導体パッケージ分野でのニーズ対応に適ったエポキシ樹脂用ベースレジンとして有用である。

【0044】

また、本発明方法は次の諸効果を奏する。

【0045】

(1) 上記の特長を有するオルソクレゾール樹脂を従来例よりも同等以上の高収率で容易に製造することができる。

【0046】

(2) 反応開始に先立ち、系内の水分量を調整することにより、5核体以上の高分子量体の生成を抑制することができるため、軟化点を下げることができる。

【0047】

(3) 反応補助溶媒の使用により反応時間を大幅に短縮することができる。

【0048】

(4) 原料配合比が低い条件でも低分子量成分の低減が可能である。

【0049】

(5) 軟化点の低下が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で得られたOCN樹脂のGPCチャートである。

【図2】

比較例1で得られたOCN樹脂のGPCチャートである。

【図3】

比較例3で得られたOCN樹脂のGPCチャートである。

【符号の説明】

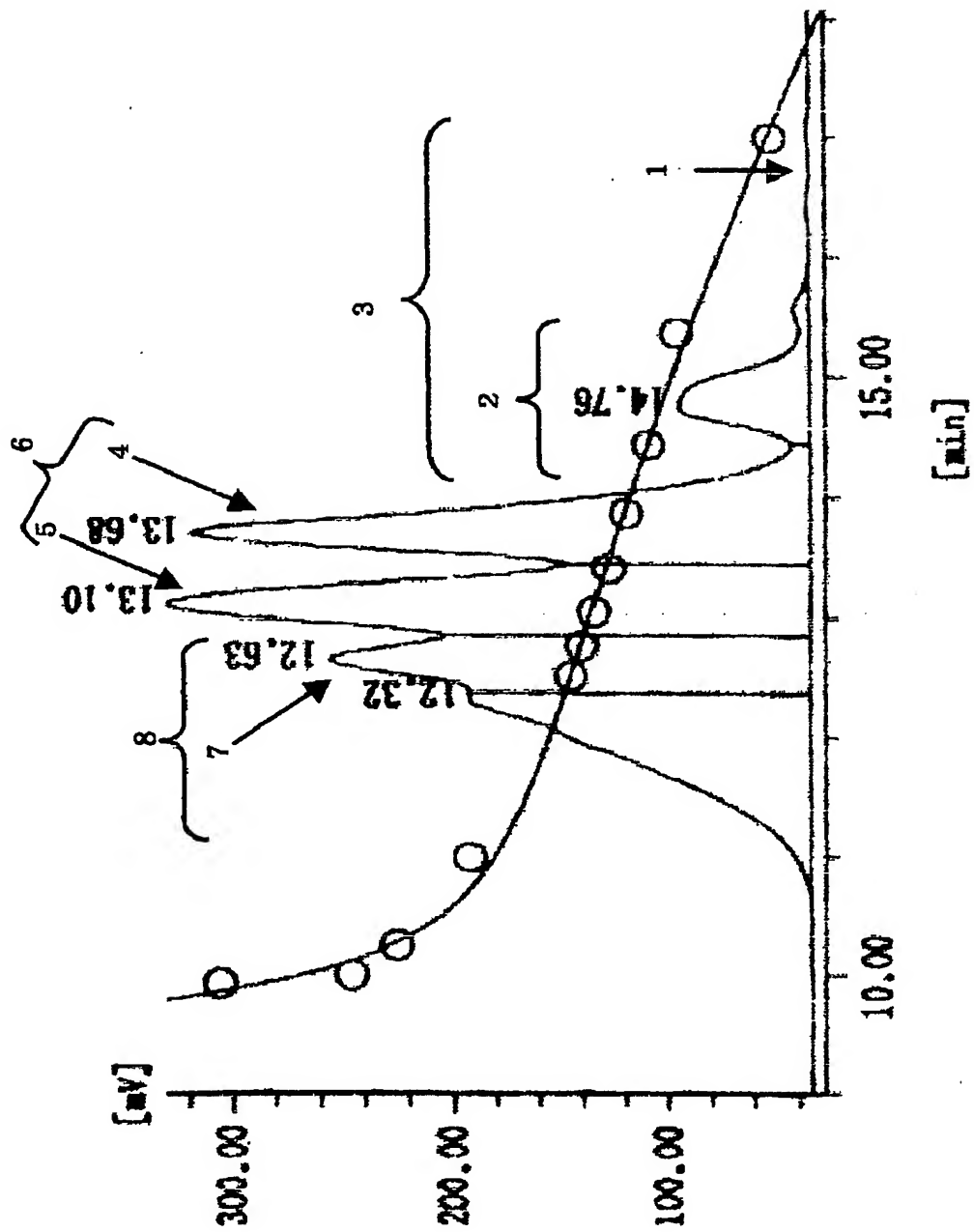
- 1 1核体
- 2 2核体
- 3 低分子量成分
- 4 3核体
- 5 4核体

- 6 3 および 4 核体成分
- 7 5 核体
- 8 高分子量成分

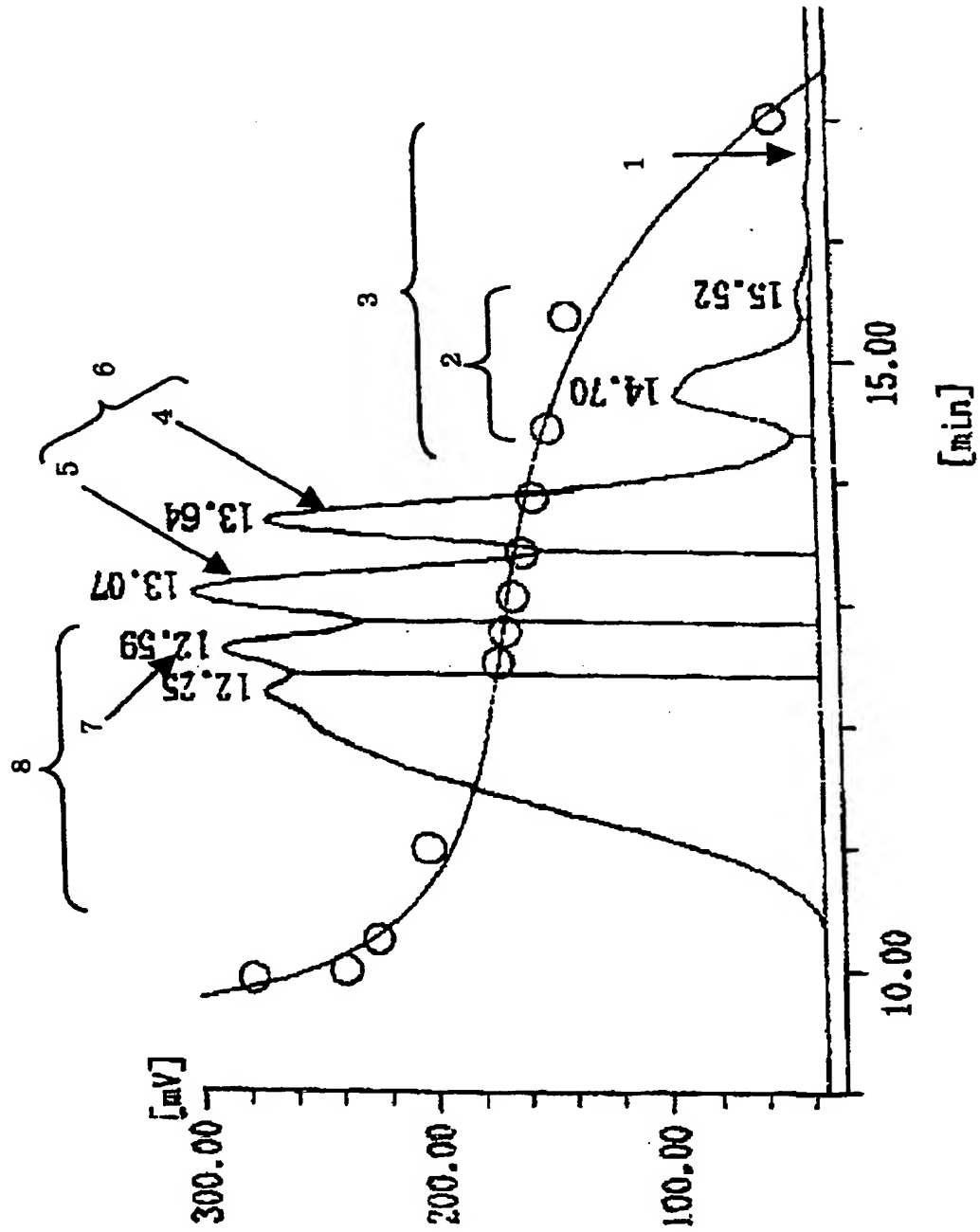
【書類名】

図面

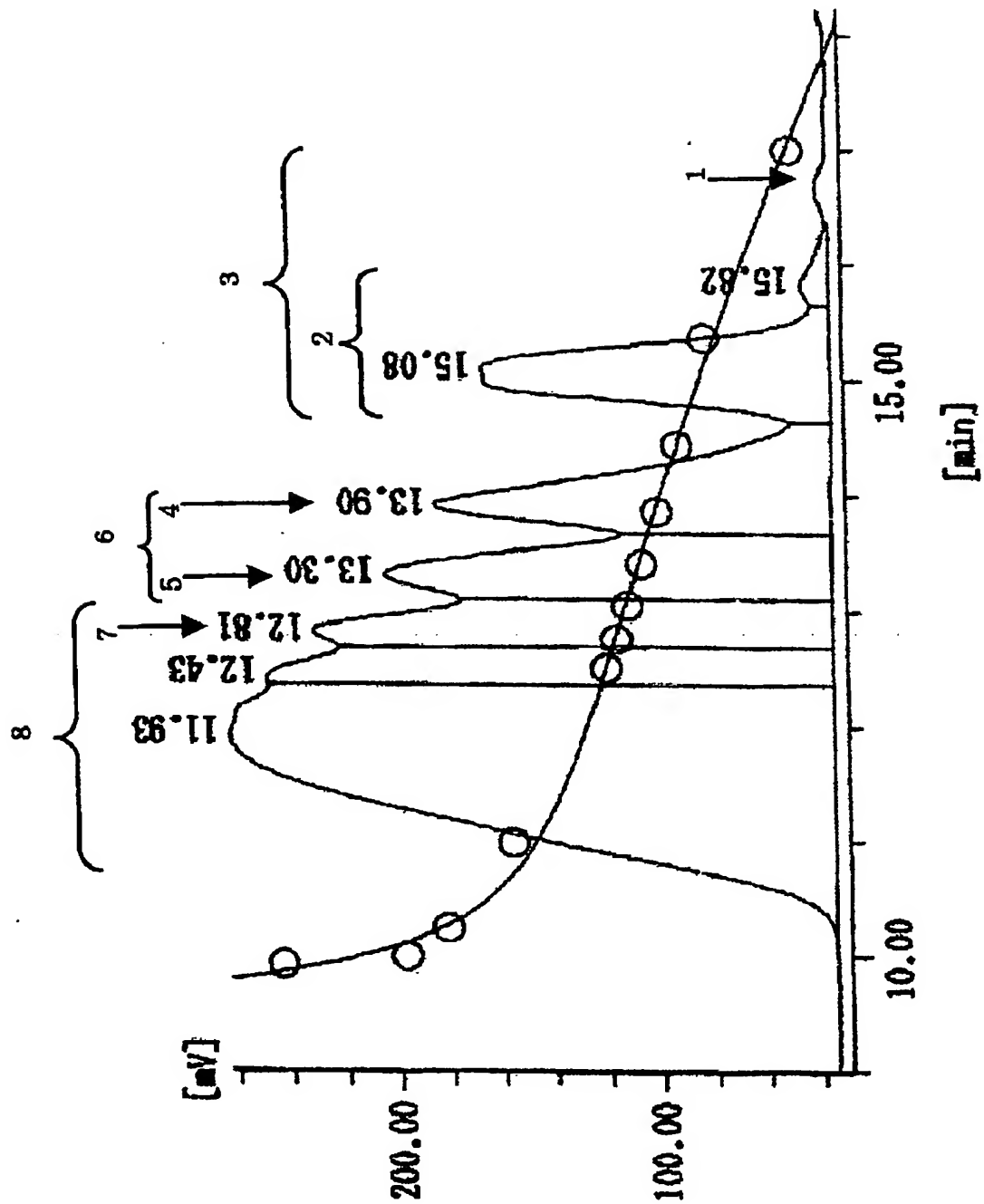
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低分子量成分を低減し、かつ高分子量成分の生成を抑制した狭い分子量分布を有し、しかも熔融粘度が低いオルソクレゾールノボラック樹脂を提供する。

【解決手段】 ゲル濾過クロマトグラフにより測定した低分子量成分の含有量が 1 5 % 以下、3 および 4 核体成分の合計含有量が 5 0 % 以上であり、かつポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量との比 (M_w/M_n) が 1 . 1 0 ~ 1 . 4 0 であるオルソクレゾールノボラック樹脂。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 5 2 8 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 7 1 0 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮崎県延岡市中の瀬町 2 丁目 5 9 5 5 番地

氏 名

旭有機材工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.